

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 731 231

②1 N° d'enregistrement national :

96 01939

⑤1 Int Cl<sup>6</sup> : C 22 C 33/02, 38/18

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 16.02.96.

③0 Priorité : 17.02.95 JP 2932095.

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 06.09.96 Bulletin 96/36.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été  
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : DORYOKURO KAKUNENRYO  
KAIHATSU JIGYODAN — JP..

⑦2 Inventeur(s) : SHIKAKURA SAKAE, UKAI  
SHIGEHARU, INOUE MASANORI, OKADA  
HIROKAZU, NISHIDA TOSHIO, FUJIWARA  
MASAYUKI, OKUDA TAKANARI, ASABE KAZUTAKA  
et YAMAMOTO SUKEYOSHI.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : REGIMBEAU.

⑤4 ACIER FERRITIQUE RENFORCE PAR DISPERSION D'OXYDE ET PROCEDE DE PRODUCTION DE CELUI-CI.

⑤7 La présente invention est relative à un acier ferritique renforcé par dispersion d'oxyde, contenant de l'oxyde d'yttrium dispersé dans une phase métallique ferritique formant matrice à base de Fe-Cr, caractérisé en ce que la phase métallique ferritique formant matrice, comprend de 7 à 18% de Cr, de 0,1 à 3% de (1/2 W + Mo), de 0,10 à 1,0% de Ti et le reste consistant en fer et en impuretés fortuites, tous les pourcentages étant en poids, les teneurs en oxyde d'yttrium et en oxygène en excès (O en excès) étant comprise dans les plages suivantes exprimées en pour cent en poids:

$0,10\% < Y_2O_3 \leq 0,30\%$

$0,03\% \leq O \text{ en excès} \leq 0,15\%$

$O \text{ en excès} \leq 0,25 \text{ à } 0,5 \times Y_2O_3 (\%)$

et l'acier ferritique a une structure recristallisée, le terme "oxygène en excès" étant défini par l'équation: O en excès = (O total) - (O dans  $Y_2O_3$ ), et correspond à la teneur totale en oxygène (O total) moins la quantité théorique d'oxygène liée à l'yttrium pour former l'oxyde d'yttrium (O dans  $Y_2O_3$ ).

FR 2 731 231 - A1



5

10           La présente invention est relative à des aciers  
ferritiques renforcés par dispersion d'oxyde et à un  
procédé de production de ceux-ci. La présente  
invention se rapporte plus particulièrement à des  
aciers ferritiques renforcés par dispersion d'oxyde  
15 destinés à être employés dans des pièces nécessitant  
une relativement bonne capacité de résistance à  
l'exposition à des neutrons, telles que des éléments  
de coeur de réacteurs nucléaires, en particulier des  
réacteurs sur-régénérateurs rapides (ainsi que cela  
20 est illustré par des ensembles à combustible  
comprenant des tubes de gainage de combustible et des  
tubes évasés, ainsi que des tiges de commande et des  
réflecteurs) et des pièces mécaniques structurales,  
par exemple des pièces de diverses machines et  
25 récipients, et des organes de tuyauterie dans des  
systèmes de refroidissement de réacteurs nucléaires.  
La présente invention est également relative à un  
procédé de production de ces aciers ferritiques  
renforcés par dispersion d'oxyde.

30           Les éléments de coeur dans les réacteurs sur-  
régénérateurs rapides sont habituellement réalisés en  
acier SUS316, qualité particulière d'acier  
austénitique supérieur à l'acier SUS316 eu égard aux  
caractéristiques de résistance à une exposition à des  
35 neutrons (désigné "PNC316" ci-dessous) ou des aciers

adaptés à avoir des teneurs en nickel supérieures à l'acier PNC316 (par exemple des aciers 15Cr-20Ni ainsi que cela est illustré par l'acier PNC1520). Le réacteur sur-régénérateur rapide prototype "MONJU" 5 emploie l'acier PNC316 dans ses éléments de coeur.

Les aciers austénitiques ont une relativement bonne résistance mécanique à haute température, mais ils ont une durabilité limitée aux neutrons rapides, ainsi que cela est mis en évidence par une résistance 10 au gonflement et des caractéristiques de fluage par irradiation médiocres, et ils se sont avérés être inadaptés à assurer aux combustibles, une durée de vie suffisamment longue pour permettre la mise en oeuvre d'une installation de démonstration. Dans ces 15 conditions, on s'est efforcé d'élaborer des matériaux meilleurs que les aciers austénitiques eu égard à la résistance à une exposition à des neutrons.

Les aciers ferritiques ont une meilleure résistance à une exposition à des neutrons, mais ils 20 ont une médiocre résistance mécanique à haute température, et ils se sont avérés être inadaptés à une utilisation dans des pièces telles que des tubes de gainage de combustible, dans des réacteurs nucléaires qui sont non seulement soumis à des hautes 25 températures mais également à des charges élevées (contraintes de pression interne).

Afin d'améliorer la résistance mécanique à haute température des aciers ferritiques, on a effectué des efforts soutenus de recherche et de développement 30 pour étudier la résistance au gonflement et les caractéristiques à haute température relativement bonnes d'aciers ferritiques renforcés par dispersion d'oxyde (ODS) comportant de fines particules d'oxyde dispersées dans des aciers ferritiques. Deux de ces 35 espèces en cours de mise au point comprennent l'acier

MA957 (15 Cr-0,3 Mo-1 Ti-0,25 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et l'acier PNC-ODS (13 Cr-3 W-0,5 Ti-0,35 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Toutefois, ces espèces présentent des problèmes eu égard à l'aptitude au façonnage et aux caractéristiques mécaniques telles que la ductilité et la résistance à la rupture par fluage sous pression interne.

Les aciers ferritiques renforcés par dispersion d'oxyde comprennent de fines particules d'oxyde (par exemple Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dispersées dans des aciers ferritiques. Les fines particules d'oxyde dispersées limitent le mouvement des dislocations de façon à procurer une relativement bonne résistance mécanique à haute température. Toutefois, les fines particules d'oxyde qui constituent des barrières au déplacement des dislocations, gênent la récupération et la recristallisation. En conséquence, plus les aciers ferritiques renforcés par dispersion d'oxyde sont travaillés, plus ils sont durcis, et le défaut de réalisation d'une restauration satisfaisante rend difficile un façonnage continu. Il s'est donc avéré nécessaire d'effectuer un façonnage à chaud afin de façonner des aciers classiques (par exemple les aciers PNC-ODS et MA957) en tubes tels que des tubes de gainage. De plus, une fabrication par façonnage à chaud provoque une fissuration fréquente, et les tubes de gainage produits expérimentalement comprennent de si nombreux défauts que leur production est très faible.

Malgré le temps et le coût mis en oeuvre, les tubes de gainage ainsi produits n'ont pas de signe de recristallisation, et les grains cristallins sont si étendus en cours de façonnage, qu'ils ont une structure fibreuse en forme de bambou ainsi que cela est illustré par les micrographies des figures 4a et 4b illustrant la même structure à différents

grossissements. On sait que des tubes de gainage ayant cette structure fibreuse en forme de bambou (simplement qualifiée ci-dessous de "structure en forme de bambou") a une importante anisotropie eu égard à la résistance à la rupture par fluage, c'est-à-dire qu'il existe une importante différence entre la résistance à la rupture par fluage uniaxial et la résistance à la rupture par fluage sous pression interne. De manière plus spécifique, les tubes de gainage ayant cette structure en forme de bambou ont une résistance à la rupture par fluage uniaxial très élevée, mais leur résistance à la rupture par fluage sous pression interne, est seulement d'environ la moitié de la valeur de la résistance à la rupture par fluage uniaxial. Comme autre problème, l'allongement uniforme de ces tubes de gainage en direction périphérique, s'est avéré chuter à environ 400 °C, ce qui indique la nécessité d'améliorer la structure en forme de bambou afin de garantir l'utilisation de ces tubes comme gaines et autres tubes pour des applications nucléaires.

Un but de la présente invention consiste à procurer des aciers ferritiques renforcés par dispersion d'oxyde ayant non seulement une bonne résistance au gonflement, mais également une relativement bonne résistance au fluage à haute température et sous pression interne ( $\geq 190$  MPa dans un essai de fluage à 650 °C x 10 000 h) et ayant également une ductilité périphérique à environ 400 °C (un allongement périphérique uniforme  $\geq 1$  % à 800 °C et moins).

Un autre but de la présente invention consiste à procurer un procédé de production de ces aciers ferritiques renforcés par dispersion d'oxyde.

A la suite de recherches approfondies basées sur la production expérimentale de divers échantillons, les présents inventeurs ont trouvé que la faible résistance à la rupture par fluage sous pression interne d'aciers ferritiques renforcés par dispersion d'oxyde classiques, est attribuable à la structure en forme de bambou étendue produite par façonnage, et que les problèmes de ces aciers peuvent être résolus en créant une structure recristallisée moins directionnelle.

Les présents inventeurs ont également trouvé que le titane et l'oxygène jouent un rôle important dans le processus de formation d'un oxyde complexe dans les aciers ferritiques renforcés par dispersion d'oxyde, et ils ont remarqué que les teneurs en titane et en oxygène, ainsi qu'en  $Y_2O_3$ , ont d'importants effets sur l'aptitude au façonnage et les caractéristiques de recristallisation. Le présent inventeur a ainsi prêté une attention particulière à la concentration de l'oxygène en excès et à la teneur en  $Y_2O_3$ , et il s'est aperçu que ces paramètres peuvent être spécifiés de façon à permettre la production d'une structure recristallisée à 1 300 °C et moins, température nettement inférieure aux températures employées jusqu'à maintenant. La présente invention a été réalisée sur la base de cette découverte.

Il est inutile de préciser qu'une recristallisation est possible en-dehors des plages spécifiées, si le traitement thermique nécessaire est effectué à 1 350 °C et plus. Toutefois, dans ce cas, les particules d'oxyde deviennent grosses, et l'effet de renforcement par dispersion de l'oxyde est si réduit que l'avantage de la structure recristallisée est perdu. Le traitement thermique de



recristallisation est de préférence effectué à 1 250 °C ou moins.

La présente invention a pour objet un acier ferritique renforcé par dispersion d'oxyde, contenant de l'oxyde d'yttrium dispersé dans une phase métallique ferritique formant matrice à base de Fe-Cr, caractérisé en ce que la phase métallique ferritique formant matrice, comprend de 7 à 18 % de Cr, de 0,1 à 3 % de (1/2 W + Mo), de 0,10 à 1,0 % de Ti, et le reste consistant en fer et en impuretés fortuites, tous les pourcentages étant en poids, les teneurs en oxyde d'yttrium et en oxygène en excès (O en excès) étant comprise dans les plages suivantes exprimées en pour cent en poids :

$$0,10 \% < Y_2O_3 \leq 0,30 \%$$

$$0,03 \% \leq O \text{ en excès} \leq 0,15 \%$$

$$O \text{ en excès} \leq 0,25 \text{ à } 0,5 \times Y_2O_3 (\%)$$

et l'acier ferritique a une structure recristallisée, le terme "oxygène en excès" étant défini par l'équation :  $O \text{ en excès} = (O \text{ total}) - (O \text{ dans } Y_2O_3)$ , et correspond à la teneur totale en oxygène (O total) moins la quantité théorique d'oxygène liée à l'yttrium pour former l'oxyde d'yttrium (O dans  $Y_2O_3$ ).

Selon d'autres caractéristiques de la présente invention :

- la phase métallique ferritique formant matrice, comprend en outre au moins un élément choisi parmi le carbone, le silicium et le manganèse, respectivement selon des quantités de 0,1 % ou moins de C, de 0,5 % ou moins de Si et de 1,0 % ou moins de Mn ;

- la phase métallique ferritique formant matrice comprend en outre Ni selon une quantité de 2,0 % ou moins.

La présente invention a également pour objet un  
5 procédé de production d'un acier ferritique renforcé  
par dispersion d'oxyde ayant une résistance au fluage  
sous pression et une ductilité relativement élevées,  
et comportant de l'oxyde d'yttrium dispersé dans une  
phase métallique ferritique formant matrice à base de  
10 Fe-Cr, caractérisé en ce qu'on prépare un acier  
ferritique renforcé par dispersion d'oxyde comportant  
de l'oxyde d'yttrium dispersé dans une phase  
métallique ferritique formant matrice, comprenant de  
7 à 18 % de Cr, de 0,1 à 3 % de  $(1/2 W + Mo)$ , de 0,10 à  
15 1,0 % de Ti, et le reste consistant en fer et en  
impuretés fortuites, tous les pourcentages étant en  
poids, en ajustant les teneurs en oxyde d'yttrium et  
en oxygène en excès (O en excès) de façon à ce  
qu'elles soient comprises dans les plages suivantes  
20 exprimées en % en poids :

$$0,10 \% < Y_2O_3 \leq 0,30 \%$$

$$0,03 \% \leq O \text{ en excès} \leq 0,15 \%$$

$$O \text{ en excès} \leq 0,25 \text{ à } 0,5 \times Y_2O_3 (\%)$$

25

et on effectue un traitement thermique de  
recristallisation à 1 300 °C ou moins, le terme  
"oxygène en excès" étant défini par l'équation O en  
excès = (O total) - (O dans  $Y_2O_3$ ) et correspond à la  
30 teneur totale en oxygène (O total) moins la quantité  
théorique d'oxygène liée à l'yttrium pour former  
l'oxyde d'yttrium (O dans  $Y_2O_3$ ).

Selon d'autres caractéristiques du procédé de la  
présente invention :

- la phase métallique ferritique formant matrice comprend en outre au moins un élément choisi parmi le carbone, le silicium et le manganèse, respectivement selon des quantités de 0,1 % ou moins de C, 0,5 % ou moins de Si, et 1,0 % ou moins de Mn ;
- la phase métallique ferritique formant matrice comprend en outre du nickel selon une quantité de 2,0 % ou moins ;
- le traitement thermique de recristallisation est effectué à 1 250 °C ou moins ;
- on effectue, après recristallisation, un finissage par façonnage à froid selon un taux de réduction de 50 % ou moins.

La figure 1 est un schéma illustrant la zone d'aptitude à la recristallisation d'un acier ferritique renforcé par dispersion d'oxyde eu égard aux teneurs en oxygène en excès et en  $Y_2O_3$  ;

la figure 2 est un graphique comparant les aciers de la présente invention avec des aciers classiques eu égard à la résistance à la rupture par fluage ;

la figure 3 est un graphique comparant un acier de la présente invention avec des aciers classiques eu égard à l'allongement périphérique uniforme ;

la figure 4a est une micrographie optique illustrant la structure métallographique d'un acier classique ;

la figure 4b illustre la même structure à un grossissement plus élevé ;

la figure 4c est une micrographie optique illustrant la structure métallographique d'un acier de la présente invention ; et

la figure 4d illustre la même structure à un grossissement supérieur.

La présente invention va maintenant être décrite en détail. Tous les pourcentages qui apparaissent dans la description ci-dessous sont en poids à moins que cela ne soit spécifié autrement.

5 L'acier de la présente invention est basé sur un acier ferritique Fe-Cr-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et il est caractérisé tant par une teneur en oxygène en excès limitée, que par la présence d'une structure recristallisée. La figure 1 est un schéma illustrant la zone d'aptitude  
10 à la recristallisation eu égard aux teneurs en oxygène en excès et en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le cas où les diverses espèces d'acier ferritique renforcé par dispersion d'oxyde employées dans les exemples suivants, ont été traitées à chaud à 1 300 °C et  
15 moins. La zone dans laquelle une structure recristallisée a été créée, est hachurée sur la figure 1.

Le concept d'oxygène en excès et sa relation avec le phénomène de recristallisation sont  
20 entièrement inconnus dans l'art antérieur. Selon des analyses effectuées par le présent inventeur, les aciers ferritiques renforcés par dispersion d'oxyde classiques contiennent plus de 0,15 % d'oxygène en excès et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> selon des quantités d'environ 0,40 % et  
25 plus. Selon la présente invention, les teneurs tant en "oxygène en excès" qu'en "Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" sont calculées d'après la valeur analytique de l'yttrium (Y).

L'oxyde d'yttrium (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) qui est un composant crucial dans le renforcement par dispersion, est un additif  
30 important. Plus on l'ajoute, plus la résistance mécanique est élevée dans la direction de façonnage. Par ailleurs, la restauration et la recristallisation sont moins susceptibles d'avoir lieu, et une chute d'aptitude au façonnage se produit également. Si l'on  
35 façonne des matériaux contenant plus de 0,30 % de

$Y_2O_3$ , les grains cristallins s'étendent en cours de façonnage, et il en résulte une structure en forme de bambou. Un acier ferritique renforcé par dispersion d'oxyde ayant cette structure en forme de bambou (par exemple un acier ferritique ODS) est caractérisé par une anisotropie élevée de la résistance mécanique, et il n'a pas une résistance mécanique améliorée dans une direction normale à une direction de façonnage (ainsi que cela est illustré par la résistance à la rupture par fluage de tubes de gainage sous pression interne).

En conséquence, la teneur en  $Y_2O_3$  doit être limitée dans une plage telle que la recristallisation soit possible. A 0,30 % et moins, une recristallisation est possible de sorte que l'on fixe à 0,30% la limite supérieure à la teneur en  $Y_2O_3$ . A 0,10 % et moins, la recristallisation a lieu avec une relative facilité, mais l'effet de renforcement par dispersion de  $Y_2O_3$ , est si faible que l'acier traité a seulement une faible résistance mécanique. En conséquence, la limite inférieure à la teneur en  $Y_2O_3$  selon la présente invention, est définie comme étant supérieure à 0,10 %.

La teneur en oxygène en excès suit la teneur en titane eu égard à son caractère déterminant pour l'affinage des particules d'oxyde. Pour former des oxydes complexes ( $Y_2Ti_2O_7$  et  $Y_2TiO_5$ ), non seulement Ti, mais également de l'oxygène sont nécessaires. Toutefois, lorsque les particules d'oxyde deviennent plus fines, leur nombre augmente et limite le déplacement des dislocations, ce qui rend difficile la recristallisation. Des particules d'oxyde indûment affinées contribuent également à la formation d'inclusions non souhaitées, et l'aptitude au façonnage est réduite. La recristallisation est

possible si la teneur en oxygène en excès n'est pas supérieure à 0,15 %. La limite supérieure de la teneur en oxygène en excès est donc ajustée à 0,15 %, de préférence à 0,13 %. Par ailleurs, la résistance  
5 mécanique requise n'est pas atteinte si la teneur en oxygène en excès est inférieure à 0,03 %, de sorte que la limite inférieure de la teneur en oxygène en excès est ajustée à 0,03 %. La teneur en oxygène en excès est de préférence de 0,04 à 0,11 %.

10 Toutefois, si une teneur en  $Y_2O_3$  située dans la plage de 0,20 à 0,30 % ne satisfait pas la relation :  $O \text{ en excès} \leq 0,25 \text{ à } 0,5 \times Y_2O_3$ , il n'est plus possible de produire une structure recristallisée par traitement thermique à 1 300 °C et moins. Les teneurs  
15 en  $Y_2O_3$  et en oxygène en excès doivent donc satisfaire la relation spécifiée par l'inégalité mentionnée ci-dessus.

Bien que les teneurs en oxygène en excès et en  $Y_2O_3$  dans l'acier de la présente invention soient  
20 spécifiées de façon à satisfaire les 3 relations mentionnées ci-dessus, on remarquera que les composants métalliques de la phase formant matrice consistent essentiellement en 7 à 18 % de Cr, en 0,1 à 3 % de  $(1/2 W + Mo)$ , en 0,10 à 1,0 % de Ti, le reste  
25 consistant en fer et en impuretés fortuites.

Hormis Cr, W, Mo, Ti et Fe, d'autres composants tels que C, Si et Mn peuvent être présents dans la matrice, mais ils sont habituellement présents en tant qu'impuretés. Si on doit les ajouter  
30 extérieurement, leur quantité peut être respectivement de 0,1 % ou moins pour C, de 0,5 % ou moins pour Si et de 1,0 % ou moins pour Mn.

Le caractère déterminant de la composition mentionnée ci-dessus de l'acier de matrice pour les

applications de la présente invention, va être décrit ci-dessous.

Le carbone (C) est inévitablement présent dans une certaine mesure, mais il peut être fortuitement  
5 fourni par des billes, des récipients, etc., en acier en cours d'alliage mécanique. Par ailleurs, C peut être intentionnellement ajouté si l'on souhaite améliorer la résistance mécanique des aciers ferritiques, et à cette fin, C peut être incorporé  
10 jusqu'à une teneur d'environ 0,1 %. Toutefois, le carbone constitue habituellement une impureté, et sa teneur doit être aussi faible que possible.

Le silicium (Si) est éventuellement ajouté en tant que désoxydant, mais si sa teneur est supérieure  
15 à 0,5 %, des composés intermétalliques nuisibles sont susceptibles de précipiter en cours d'exposition à des neutrons, et une fragilisation a lieu. De plus, Si réagit avec les particules d'oxyde ( $Y_2O_3$ ) en provoquant leur agglomération, ce qui donne lieu à  
20 une importante chute de résistance mécanique. En conséquence, la teneur en silicium est ajustée de façon à ce qu'elle soit de 0,5 % ou moins, de préférence de 0,1 % ou moins.

On peut éventuellement ajouter du manganèse (Mn)  
25 en tant que désoxydant ou afin d'améliorer l'aptitude au façonnage à chaud. Toutefois, si on ajoute du manganèse selon des quantités supérieures à 1,0 %, une phase durcie se forme, ce qui réduit la ténacité et l'aptitude au façonnage de l'acier. En  
30 conséquence, la teneur en manganèse est ajustée de façon à ce qu'elle soit de 1,0 % ou moins.

Le chrome (Cr) est un composant essentiel pour améliorer la résistance à la corrosion au sodium et à la décarburation. Afin d'assurer ces effets, le  
35 chrome doit être contenu selon une quantité d'au

moins 7 %. Toutefois, si la teneur en chrome est supérieure à 18 %, la structure de l'acier devient si labile qu'une fragilisation est susceptible d'avoir lieu en cours de vieillissement prolongé à haute température. En particulier sous une exposition à des neutrons, on sait que l'acier est fragilisé par la phase  $\alpha'$  à base de chrome. En conséquence, la teneur en chrome est ajustée de façon à ce qu'elle soit de 7 à 18 %, de préférence de 7 à 14 %.

Le molybdène (Mo) et le tungstène (W) sont importants en tant qu'éléments durcisseurs par mise en solution. Afin d'assurer l'effet requis, ces éléments doivent être présents selon des quantités d'au moins 0,1 % eu égard au nombre d'équivalents de Mo ( $\text{Mo} + \frac{1}{2} \text{W}$ ). Toutefois, si ils sont ajoutés selon des quantités supérieures à 3,0 %, une phase  $\mu$  ( $[\text{Fe}_6(\text{Mo,W})_7]$ ) ou une phase de Laves ( $[\text{Fe}_2(\text{Mo,W})]$ ) se forme dans l'acier, ce qui réduit sa ductilité. En conséquence, les teneurs combinées de Mo et W sont ajustées de façon à ce qu'elles soient situées dans la plage de 0,1 à 3,0 % eu égard à  $\text{Mo} + \frac{1}{2} \text{W}$ .

Le titane (Ti) joue un rôle important dans le renforcement par dispersion. Il réagit avec  $\text{Y}_2\text{O}_3$  pour former l'oxyde complexe  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ou  $\text{Y}_2\text{TiO}_5$ , ce qui affine les particules d'oxyde. Cette action tend à saturer lorsque la teneur en titane est supérieure à 1,0 %. La limite supérieure de la teneur en titane est donc ajustée à 1,0 %. En-dessous de 0,10 %, le titane ne procure par l'action d'affinage requise, de sorte que la limite inférieure de la teneur en titane est ajustée à 0,10 %.

Le nickel (Ni) est efficace pour améliorer la ténacité de l'acier, et il peut être ajouté ainsi que cela est requis. Si l'on ajoute plus de 2,0 % de Ni, la structure de l'acier subit une transformation en



austénite par exposition à des neutrons, et la partie irradiée gonfle. En conséquence, l'addition de nickel est limitée à 2,0 % ou moins.

5 Le procédé de production de l'acier ferritique renforcé par dispersion d'oxyde de la présente invention n'est pas limité d'une quelconque façon particulière tant que les teneurs en oxygène en excès et en oxyde d'yttrium, satisfont les conditions mentionnées ci-dessus, et que le traitement de  
10 recristallisation est effectué à 1 300 °C ou moins. Un procédé illustratif commence en préparant les poudres de départ nécessaires, en les soumettant à un "alliage mécanique", de façon à former un oxyde ou un  
15 alliage d'une composition de poudre ajustée, et on effectue ensuite des opérations de façonnage et de frittage, puis un traitement de recristallisation à 1 300 °C ou moins. Pour les opérations spécifiques de ce procédé et d'autres procédés de production, on peut se référer à la technologie bien connue.

20 On sait déjà dans l'art antérieur, que l'on peut obtenir une résistance au gonflement améliorée par finissage par façonnage à froid, et on effectue un façonnage à froid d'environ 20 % sur l'acier PNC316. Toutefois, dans le cas de la présente invention, si  
25 l'on effectue un finissage par façonnage à froid après recristallisation selon un taux supérieur à 50 % eu égard à l'"étirage", l'anisotropie de résistance à la rupture par fluage est accrue. En conséquence, dans un mode de réalisation préféré de  
30 la présente invention, l'acier ferritique renforcé par dispersion d'oxyde qui a été fini après recristallisation, par façonnage à froid selon un taux de 50 %, est particulièrement avantageux eu égard à la résistance au gonflement.

Les exemples suivants sont mentionnés afin d'illustrer plus en détail la présente invention.

Exemple 1

On a soumis à un alliage mécanique et introduit  
5 dans des capsules d'extrusion qui ont été dégazées et  
scellées à 400 °C puis extrudées à chaud à 1 150 °C,  
une poudre d'alliage, une poudre d'oxyde ( $Y_2O_3$ ) et  
une poudre de  $Fe_2O_3$  qui a été ajoutée pour ajuster la  
teneur en oxygène en excès. Les barres extrudées ont  
10 été façonnées à froid selon un taux de 60 % et  
traitées à chaud à 1 200 °C afin d'effectuer une  
recristallisation. La recristallisation a eu lieu  
dans les aciers de la présente invention même à  
1 200 °C. Les échantillons de la présente invention  
15 et les échantillons comparatifs (deux qualités  
d'acier PNC-ODS et un acier MA957) avaient les  
compositions mentionnées dans le tableau 1.

La figure 2 est un graphique illustrant les  
caractéristiques des échantillons ayant été soumis à  
20 un essai de rupture par fluage à 650 °C. Les aciers  
PNC-ODS1, PNC-ODS2 et MA957 qui n'ont pas été  
recristallisés à 1 200 °C, avaient un degré  
d'anisotropie très élevé eu égard à la résistance à  
la rupture par fluage. Au contraire, l'acier 1 de la  
25 présente invention ayant été recristallisé à 1 200 °C  
avait un degré d'anisotropie de résistance à la  
rupture par fluage plus faible que les échantillons  
de l'art antérieur. De plus, la résistance à la  
rupture par fluage sous pression interne, qui est un  
30 indice d'efficacité de tube de gainage, était  
inférieure pour l'acier 1 de la présente invention  
à celle des échantillons de l'art antérieur malgré la  
faible teneur en poudre d'oxyde ( $Y_2O_3$ ).

La figure 3 est un graphique illustrant les  
35 résultats d'un essai effectué sur les deux qualités

d'acier PNC-ODS et l'acier 1 de la présente invention afin de les évaluer eu égard à l'allongement uniforme en direction périphérique. Ainsi qu'on peut le remarquer d'après la figure 3, l'allongement 5 périphérique uniforme considéré comme étant nécessaire aux tubes de gainage a chuté dans les échantillons de l'art antérieur à des températures voisines de 400 °C. Toutefois, l'acier 1 de la présente invention a conservé une ductilité 10 satisfaisante même à 400 °C.

#### Exemple 2

On a préparé des échantillons d'acier ferritique renforcé par dispersion comme dans l'exemple 1, et on a examiné la relation entre les teneurs en oxygène en excès et en  $Y_2O_3$ . La différence avec l'exemple 1 15 consistait en ce que le traitement thermique de recristallisation a été effectué à des températures non supérieures à 1 300 °C. A 1 350 °C et plus, la recristallisation a lieu même avec addition de 0,30 % 20 ou plus d'oxydes, mais les particules d'oxyde grossiraient en provoquant une chute importante de résistance mécanique.

Les analyses de composition des échantillons sont mentionnées dans les tableaux 2 et 3, et la 25 relation examinée entre les teneurs en oxygène en excès et en  $Y_2O_3$  sont illustrées sur la figure 1 qui comprend également les données relatives à l'acier 1 de la présente invention préparé dans l'exemple 1. Une recristallisation a bien entendu eu lieu aux 30 températures de 1 300 °C et moins lorsque l'acier de matrice satisfaisait les relations suivantes :

$$0,10 \% < Y_2O_3 \leq 0,30 \%$$

$$0,03 \% \leq O \text{ en excès} \leq 0,15 \%$$

$$35 \quad O \text{ en excès} \leq 0,25 \text{ à } 0,5 \times Y_2O_3 (\%)$$

La figure 4a est une image métallographique illustrant la structure en forme de bambou d'un acier ferritique renforcé par dispersion d'oxyde classique, la figure 4b illustre la même structure à un grossissement supérieur, la figure 4c est une image métallographique illustrant la structure recristallisée de l'acier 2 de la présente invention, et la figure 4d illustre la même structure à un grossissement supérieur. Bien entendu l'acier 2 de la présente invention n'a pas la structure en forme de bambou observée jusqu'à maintenant, mais une structure recristallisée a été formée dans celui-ci, ce qui indique l'élimination de l'anisotropie de résistance à la rupture par fluage.

15

Tableau 1  
Analyses de compositions d'aciers ferritiques ODS

Symbol	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Mo	W	N	O (Ex. O)	Y (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
MNC-ODS1	0,045	0,019	0,013	-	0,001	0,16	12,87	0,52	-	2,81	0,015	0,186(0,113)	0,27 (0,34)
PNC-ODS2	0,09	0,05	0,03	0,003	0,002	0,15	10,98	0,4	-	2,67	0,014	0,204(0,119)	0,315(0,40)
MA957	0,014	-	0,06	-	0,007	0,26	14,29	0,99	0,30	-	0,036	0,20 (0,143)	0,21 (0,27)
Acier 1 de la présente invention	0,013	0,027	0,033	-	0,002	0,049	12,35	0,43	-	2,05	0,006	0,12 (0,071)	0,18 (0,23)
Remarques	(Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) = Y x 1,27												
	(Ex.O) = O - Y x 0,27												

Tableau 2  
Analyses de compositions d'aciers ferritiques ODS

Symbole	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Mo	W	N	O (Ex. O)	Y (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Acier de l'art													
antérieur 1	0,016	0,020	0,026	0,0032	0,002	0,14	13,29	0,42	-	2,81	0,0069	0,12 (0,047)	0,27 (0,34)
2	0,028	0,021	0,027	0,0032	0,002	0,15	13,27	0,42	-	2,61	0,0117	0,15 (0,077)	0,27 (0,34)
3	0,025	0,020	0,024	0,0018	0,002	0,13	13,18	0,42	-	2,60	0,0070	0,14 (0,070)	0,26 (0,33)
4	0,029	0,020	0,027	0,0032	0,002	0,15	13,22	0,42	-	2,60	0,0073	0,16 (0,090)	0,26 (0,33)
5	0,027	0,021	0,031	0,0034	0,002	0,17	13,08	0,41	-	2,56	0,0075	0,17 (0,097)	0,27 (0,34)
6	0,028	0,023	0,030	0,0035	0,002	0,17	13,38	0,43	-	2,63	0,0077	0,13 (0,057)	0,27 (0,34)
7	0,009	0,041	0,02	0,004	0,004	0,04	12,56	0,29	-	2,76	0,018	0,174 (0,104)	0,26 (0,33)
8	0,12	0,029	0,047	0,0017	0,007	0,23	14,09	1,01	0,31	-	0,0347	0,186 (0,132)	0,20 (0,25)
9	0,021	-	0,04	0,003	0,006	0,02	12,38	0,35	-	2,82	0,019	0,197 (0,143)	0,20 (0,25)
Remarques	(Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) = Y x 1,27												
	(Ex. O) = 0 - Y x 0,27												

Tableau 3  
Analyses de composition d'aciers ferritiques ODS

Symbole	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Mo	W	N	O (Ex. O)	Y (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Acier de la présente													
invention 2	0,023	-	0,03	0,002	0,004	0,02	12,64	0,35	-	2,89	0,012	0,16 (0,106)	0,20 (0,25)
3	-	-	-	-	-	-	12,88	0,39	-	2,83	0,014	0,18 (0,145)	0,13 (0,17)
4	-	-	-	-	-	-	12,91	0,39	-	2,85	0,014	0,14 (0,094)	0,17 (0,22)
5	-	-	-	-	-	-	12,89	0,39	-	2,84	0,013	0,14 (0,091)	0,18 (0,23)
6	-	-	-	-	-	-	12,86	0,39	-	2,83	0,014	0,18 (0,131)	0,18 (0,23)
7	-	-	-	-	-	-	12,82	0,39	-	2,83	0,016	0,16 (0,103)	0,21 (0,27)
8	-	-	-	-	-	-	12,88	0,39	-	2,84	0,014	0,13 (0,071)	0,22 (0,28)
9	-	-	-	-	-	-	13,40	0,40	-	2,80	0,056	0,13 (0,090)	0,15 (0,19)
10	0,024	-	0,09	0,003	0,005	0,01	11,33	0,33	-	2,58	0,013	0,163(0,114)	0,18 (0,23)
Remarques	(Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) = Y x 1,27												
	(Ex. O) = 0 - Y x 0,27												

Ainsi que cela est décrit aux pages précédentes, la présente invention procure des aciers ferritiques renforcés par dispersion d'oxyde qui sont améliorés non seulement eu égard à la résistance au gonflement, 5 mais également à la résistance à la rupture par fluage sous pression interne, et ils ont également un allongement uniforme en direction périphérique. Ces aciers contribuent à prolonger la durée d'utilisation de pièces de réacteurs sur-régénérateurs rapides, et 10 en particulier de pièces telles que les tubes de gainage qui sont destinés à être employés à des températures aussi élevées qu'environ 700 °C et sous contrainte élevée.

15



## REVENDEICATIONS

1. Acier ferritique renforcé par dispersion d'oxyde, contenant de l'oxyde d'yttrium dispersé dans une phase métallique ferritique formant matrice à base de Fe-Cr, caractérisé en ce que la phase métallique ferritique formant matrice, comprend de 7 à 18 % de Cr, de 0,1 à 3 % de (1/2 W + Mo), de 0,10 à 1,0 % de Ti, et le reste consistant en fer et en impuretés fortuites, tous les pourcentages étant en poids, les teneurs en oxyde d'yttrium et en oxygène en excès (O en excès) étant comprise dans les plages suivantes exprimées en pour cent en poids :

0,10 % <  $Y_2O_3$  ≤ 0,30 %  
0,03 % ≤ O en excès ≤ 0,15 %  
O en excès ≤ 0,25 à 0,5 x  $Y_2O_3$  (%)

et l'acier ferritique a une structure recristallisée, le terme "oxygène en excès" étant défini par l'équation : O en excès = (O total) - (O dans  $Y_2O_3$ ), et correspond à la teneur totale en oxygène (O total) moins la quantité théorique d'oxygène liée à l'yttrium pour former l'oxyde d'yttrium (O dans  $Y_2O_3$ ).

2. Acier ferritique renforcé par dispersion d'oxyde selon la revendication 1, caractérisé en ce que la phase métallique ferritique formant matrice, comprend en outre au moins un élément choisi parmi le carbone, le silicium et le manganèse, respectivement selon des quantités de 0,1 % ou moins de C, de 0,5 % ou moins de Si et de 1,0 % ou moins de Mn.

3. Acier ferritique renforcé par dispersion d'oxyde selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la phase métallique ferritique formant matrice

comprend en outre Ni selon une quantité de 2,0 % ou moins.

4. Procédé de production d'un acier ferritique renforcé par dispersion d'oxyde ayant une résistance  
5 au fluage sous pression et une ductilité relativement élevées, et comportant de l'oxyde d'yttrium dispersé dans une phase métallique ferritique formant matrice à base de Fe-Cr, caractérisé en ce qu'on prépare un acier ferritique renforcé par dispersion d'oxyde  
10 comportant de l'oxyde d'yttrium dispersé dans une phase métallique ferritique formant matrice, comprenant de 7 à 18 % de Cr, de 0,1 à 3 % de (1/2 W + Mo), de 0,10 à 1,0 % de Ti, et le reste consistant en fer et en impuretés fortuites, tous les pourcentages  
15 étant en poids, en ajustant les teneurs en oxyde d'yttrium et en oxygène en excès (O en excès) de façon à ce qu'elle soit comprise dans les plages suivantes exprimées en % en poids :

20             $0,10 \% < Y_2O_3 \leq 0,30 \%$   
              $0,03 \% \leq O \text{ en excès} \leq 0,15 \%$   
              $O \text{ en excès} \leq 0,25 \text{ à } 0,5 \times Y_2O_3 (\%)$

et on effectue un traitement thermique de  
25 recristallisation à 1 300 °C ou moins, le terme "oxygène en excès" étant défini par l'équation  $O \text{ en excès} = (O \text{ total}) - (O \text{ dans } Y_2O_3)$  et correspond à la teneur totale en oxygène (O total) moins la quantité théorique d'oxygène liée à l'yttrium pour former  
30 l'oxyde d'yttrium (O dans  $Y_2O_3$ ).

5. Procédé de production d'un acier ferritique renforcé par dispersion d'oxyde selon la revendication 4, caractérisé en ce que la phase métallique ferritique formant matrice comprend en  
35 outre au moins un élément choisi parmi le carbone, le

silicium et le manganèse, respectivement selon des quantités de 0,1 % ou moins de C, 0,5 % ou moins de Si, et 1,0 % ou moins de Mn.

5 6. Procédé de production d'un acier ferritique renforcé par dispersion d'oxyde selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que la phase métallique ferritique formant matrice comprend en outre du nickel selon une quantité de 2,0 % ou moins.

10 7. Procédé de production d'un acier ferritique renforcé par dispersion d'oxyde selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que le traitement thermique de recristallisation est effectué à 1 250 °C ou moins.

15 8. Procédé de production d'un acier ferritique renforcé par dispersion d'oxyde selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisé en outre en ce qu'on effectue, après recristallisation, un finissage par façonnage à froid selon un taux de réduction de 50 % ou moins.

FIGURE 1

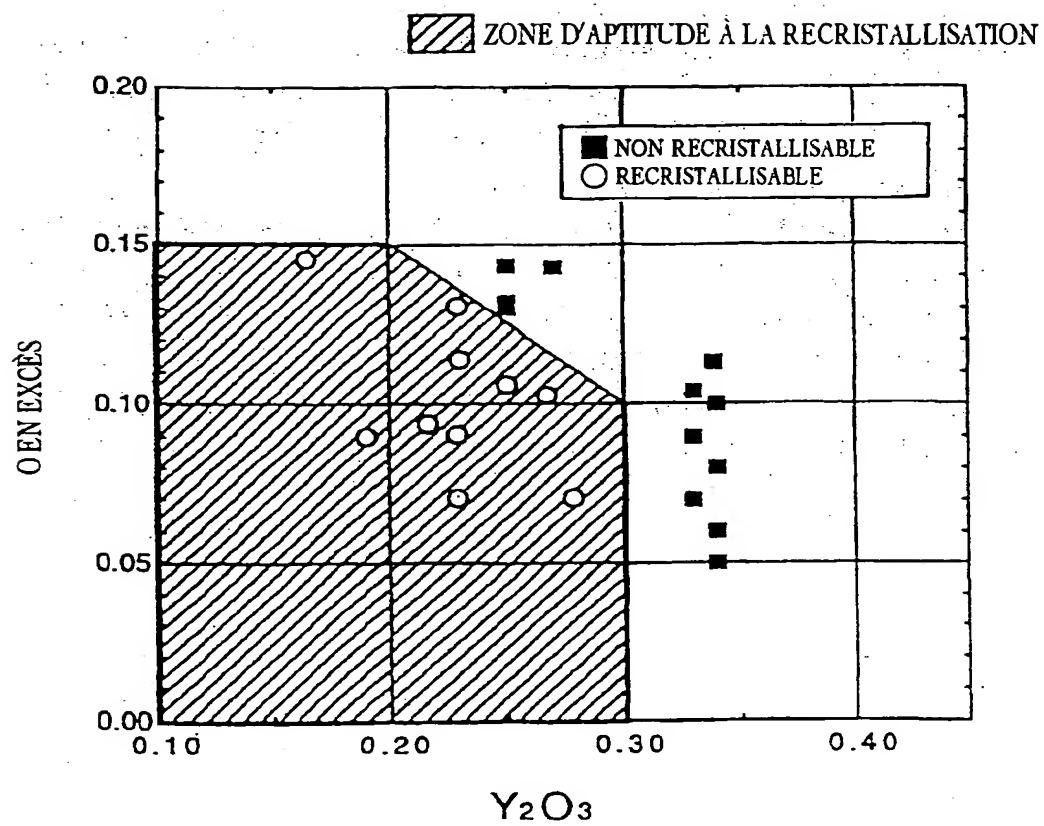


FIGURE 2

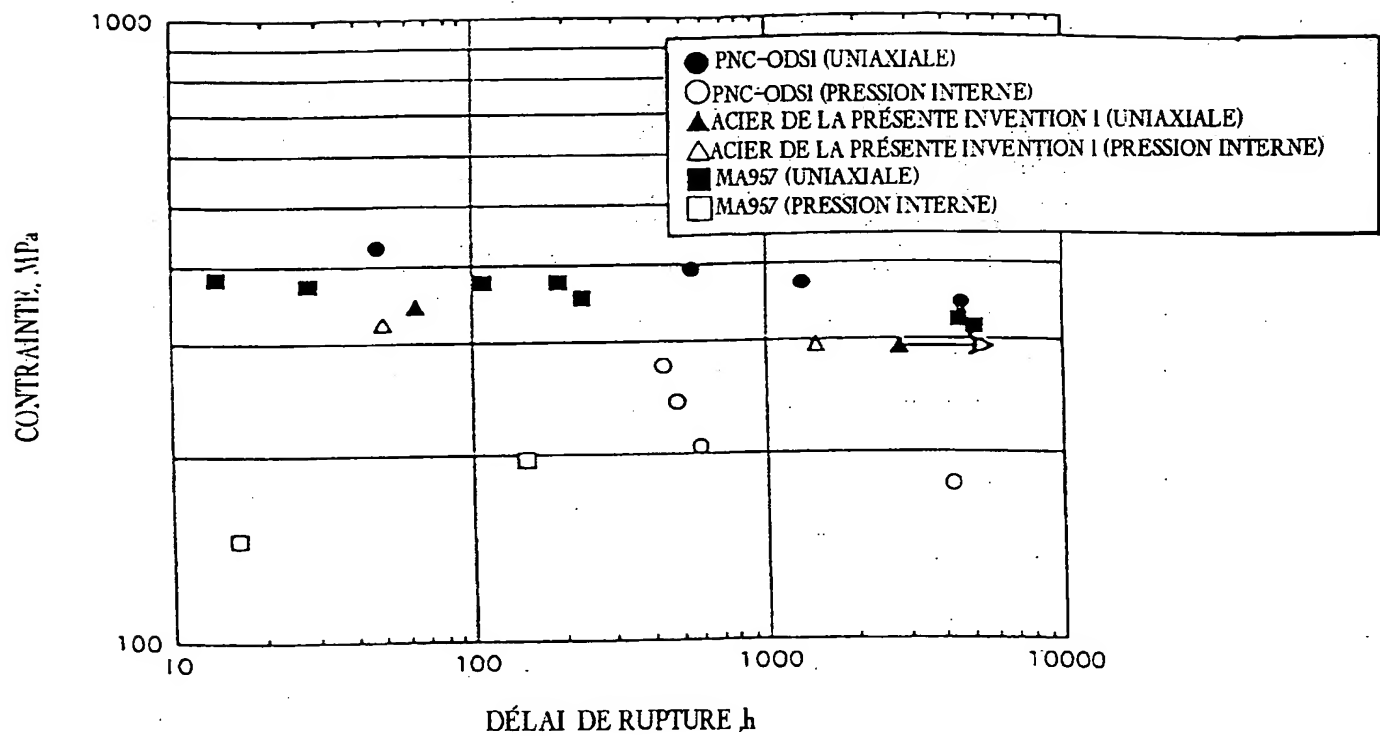
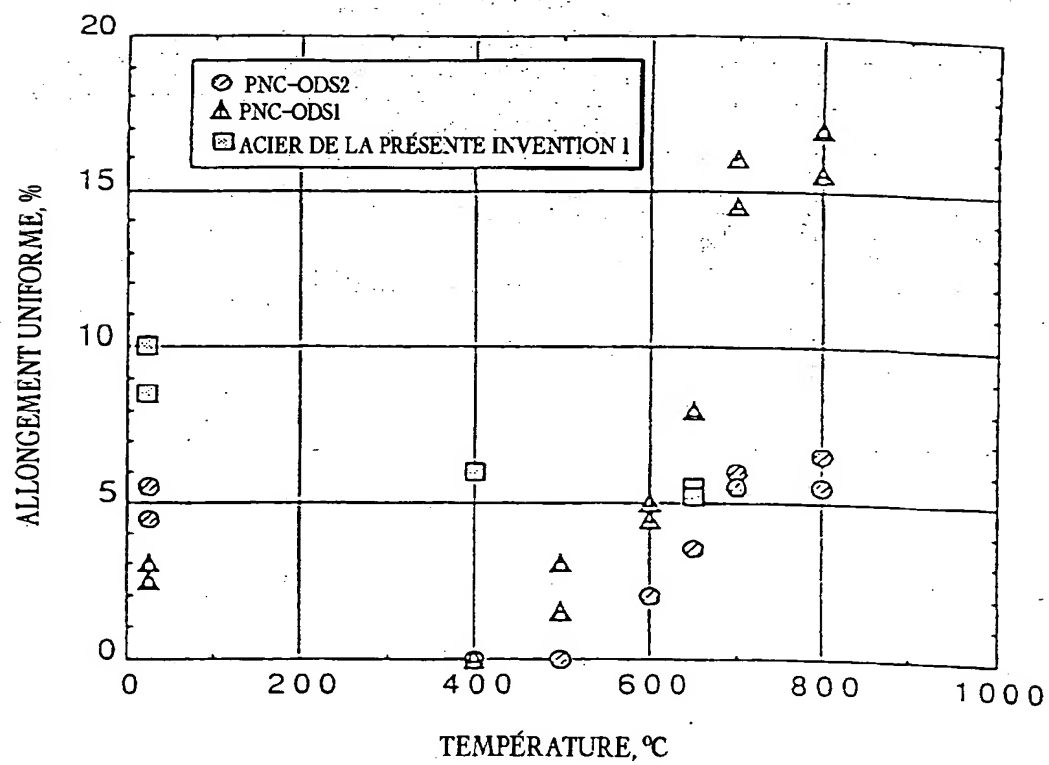
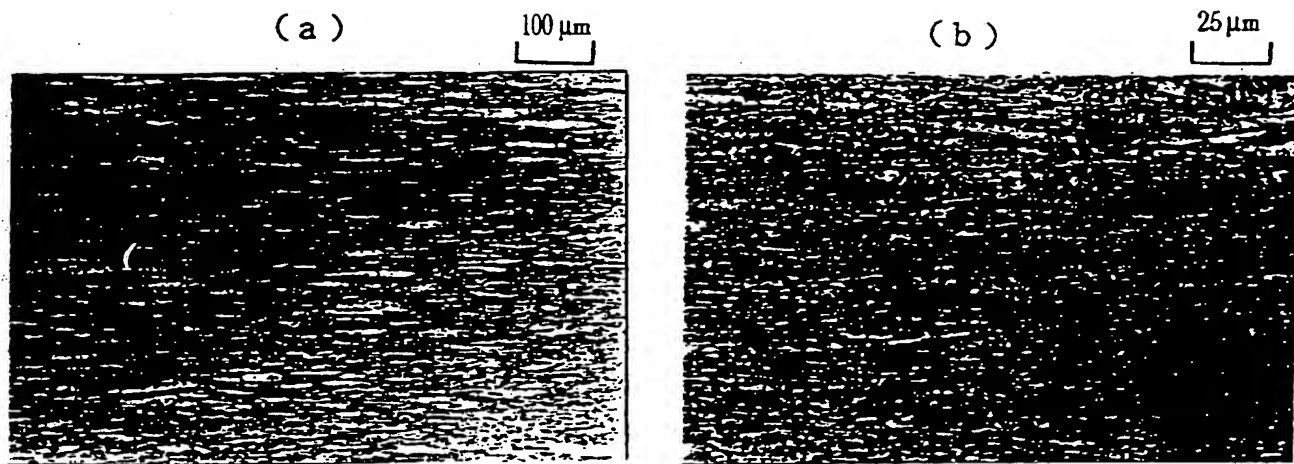


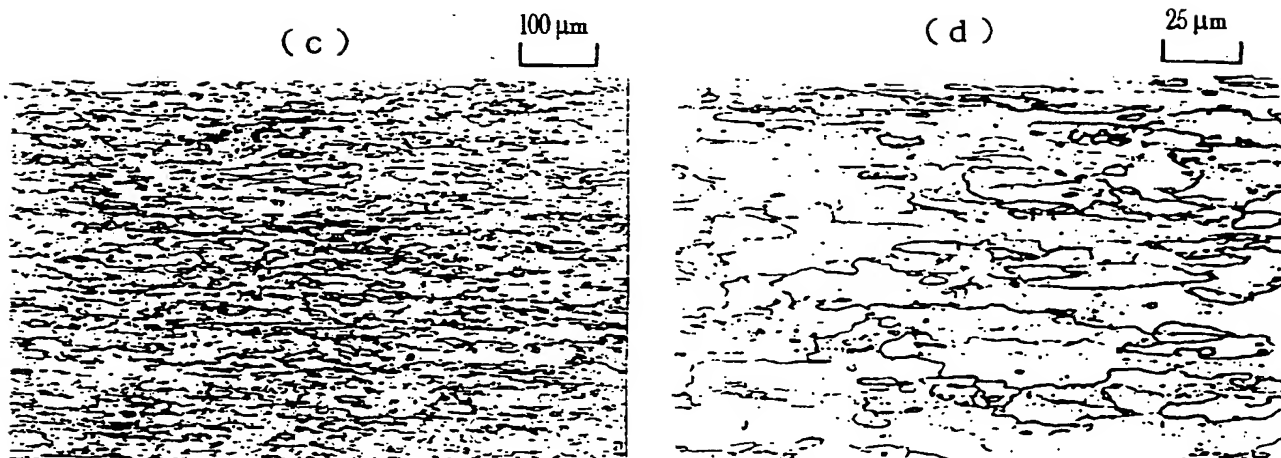
FIGURE 3



## FIGURE 4



STRUCTURE EN FORME DE BAMBOU



STRUCTURE RECRISTALLISÉE

